

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

Docket No.: 57454-037



# 51  
**PATENT**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Application of :

Susumu KAWADA, et al. :

Serial No.: 09/804,158 :

Group Art Unit: 1756

Filed: March 13, 2001 :

Examiner: To be assigned

For: PHASE SHIFTER FILM AND PROCESS FOR THE SAME

**TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT**

Honorable Commissioner for Patents and Trademarks  
Washington, D. C. 20231

Sir:

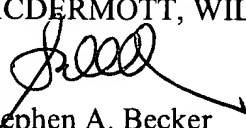
At the time the above application was filed, priority was claimed based on the following application:

Japanese Patent Application No. 11-199941 filed July 14, 1999.

A copy of each priority application listed above is enclosed.

Respectfully submitted,

MCDERMOTT, WILL & EMERY

  
Stephen A. Becker  
Registration No. 26,527

600 13<sup>th</sup> Street, N.W.  
Washington, DC 20005-3096  
(202) 756-8000 SAB:mcm  
**Date: July 10, 2001**  
Facsimile: (202) 756-8087

日本国特許庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 7月14日

July 14, 1999

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第199941号

Pat. Appln. No. 11-199941

願人

Applicant(s):

アルバック成膜株式会社

三菱電機株式会社

ULVAC COATING CORPORATION

Mitsubishi Denki Kabushiki Kaisha

2001年 3月16日

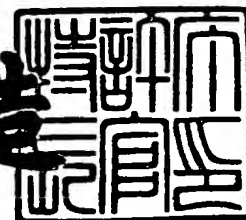
March 16, 2001

特許庁長官

Commissioner,  
Patent Office

及川耕造

Kozo Oikawa



出証番号 出証特2001-3019829

Shutsu-sho No. Shutsu-sho-toku 2001-3019829



日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 7月14日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第199941号

出 願 人

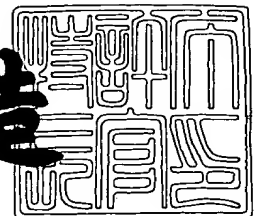
Applicant(s):

アルバック成膜株式会社  
三菱電機株式会社

2001年 3月16日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3019829

【書類名】 特許願  
【整理番号】 1990785  
【提出日】 平成11年 7月14日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C23C 14/06  
C23C 14/34  
H01L 21/027

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県秩父市大字寺尾 2 8 0 4 番地 アルバック成膜株式会社内

【氏名】 川田 前

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県秩父市大字寺尾 2 8 0 4 番地 アルバック成膜株式会社内

【氏名】 恵 昭彦

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 2 番 3 号 三菱電機株式会社内

【氏名】 吉岡 信行

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 2 番 3 号 三菱電機株式会社内

【氏名】 前床 和行

【特許出願人】

【識別番号】 000101710

【氏名又は名称】 アルバック成膜株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000006013

【氏名又は名称】 三菱電機株式会社

【代理人】

【識別番号】 100064746

【弁理士】

【氏名又は名称】 深見 久郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100085132

【弁理士】

【氏名又は名称】 森田 俊雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100091395

【弁理士】

【氏名又は名称】 吉田 博由

【選任した代理人】

【識別番号】 100091409

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 英彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008693

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 位相シフト膜およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 位相シフトマスクに用いられる位相シフト膜であって、  
当該位相シフト膜は、反応性ロングスロースパッタリング装置を用いて形成された膜であることを特徴とする、位相シフト膜。

【請求項2】 前記反応性ロングスロースパッタリング装置は、反応ガスと不活性ガスとを、それぞれ分離して導入することを特徴とする、請求項1に記載の位相シフト膜。

【請求項3】 前記反応ガスは基板側へ導入され、前記不活性ガスはターゲット側へ導入されることを特徴とする、請求項2に記載の位相シフト膜。

【請求項4】 前記反応性ロングスロースパッタリング装置は、  
圧力が、 $7.5 \times 10^{-4}$  Torr 以下、  
前記ターゲットと前記基板との距離が、100mm以上であり、  
前記反応ガスと前記不活性ガスとの流量比が、  
 $50\% \leq \text{反応ガス} / \text{不活性ガス} \leq 80\%$ である、  
ことを特徴とする、請求項2または3に記載の位相シフト膜。

【請求項5】 前記反応性ロングスロースパッタリング装置は、反応ガスと不活性ガスとを、それぞれ混合して導入することを特徴とする、請求項1に記載の位相シフト膜。

【請求項6】 前記位相シフト膜は、200℃以上の熱処理が施されている、請求項1から5のいずれかに記載の位相シフト膜。

【請求項7】 当該位相シフト膜は、モリブデンシリサイドの酸化窒化物からなる、請求項1から6のいずれかに記載の位相シフト膜。

【請求項8】 位相シフトマスクに用いられる位相シフト膜の製造方法であって、

当該位相シフト膜は、反応性ロングスロースパッタリング方法を用いて形成することを特徴とする、位相シフト膜の製造方法。

【請求項9】 前記反応性ロングスロースパッタリング方法は、反応ガスと

不活性ガスとを、それぞれ分離して導入することを特徴とする、請求項 8 に記載の位相シフト膜の製造方法。

【請求項 10】 前記反応ガスは基板側へ導入され、前記不活性ガスはターゲット側へ導入されることを特徴とする、請求項 9 に記載の位相シフト膜の製造方法。

【請求項 11】 前記反応性ロングスロースパッタリング方法は、  
圧力が、 $7.5 \times 10^{-4}$  Torr 以下、  
前記ターゲットと前記基板との距離が、100 mm 以上であり、  
前記反応ガスと前記不活性ガスとの流量比が、  
 $50\% \leq \text{反応ガス} / \text{不活性ガス} \leq 80\%$  である、  
ことを特徴とする、請求項 9 または 10 に記載の位相シフト膜の製造方法。

【請求項 12】 前記反応性ロングスロースパッタリング装置は、反応ガスと不活性ガスとを、それぞれ混合して導入することを特徴とする、請求項 8 に記載の位相シフト膜の製造方法。

【請求項 13】 前記位相シフト膜を形成する工程は、  
前記位相シフト膜を形成した後に、200℃以上の熱処理を行なう工程をさらに含む、請求項 8 から 12 のいずれかに記載の位相シフト膜の製造方法。

【請求項 14】 前記位相シフト膜は、モリブデンシリサイドの酸化窒化物からなる、請求項 8 から 13 のいずれかに記載の位相シフト膜の製造方法。

【請求項 15】 透明基板と、この透明基板の上に設けられる位相シフト膜と、を備えた位相シフトマスク用ブランクスであって、

前記位相シフト膜は、反応性ロングスロースパッタリング装置を用いて形成された膜であることを特徴とする、位相シフトマスク用ブランクス。

【請求項 16】 前記反応性ロングスロースパッタリング装置は、反応ガスと不活性ガスとを、それぞれ分離して導入することを特徴とする、請求項 15 に記載の位相シフトマスク用ブランクス。

【請求項 17】 前記反応ガスは基板側へ導入され、前記不活性ガスはターゲット側へ導入されることを特徴とする、請求項 16 に記載の位相シフトマスク用ブランクス。



【請求項 18】 前記反応性ロングスロースパッタリング装置は、  
圧力が、 $7.5 \times 10^{-4}$  Torr 以下、  
前記ターゲットと前記基板との距離が、100 mm 以上であり、  
前記反応ガスと前記不活性ガスとの流量比が、  
 $50\% \leq \text{反応ガス} / \text{不活性ガス} \leq 80\%$  である、  
ことを特徴とする、請求項 16 または 17 に記載の位相シフトマスク用ブランクス。

【請求項 19】 前記反応性ロングスロースパッタリング装置は、反応ガスと不活性ガスとを、それぞれ混合して導入することを特徴とする、請求項 15 に記載の位相シフトマスク用ブランクス。

【請求項 20】 前記位相シフト膜は、200℃以上の熱処理が施されている、請求項 15 から 18 のいずれかに記載の位相シフトマスク用ブランクス。

【請求項 21】 前記位相シフト膜は、モリブデンシリサイドの酸化窒化物からなる、請求項 15 から 20 のいずれかに記載の位相シフトマスク用ブランクス。

【請求項 22】 前記位相シフト膜の上に、金属膜をさらに備える、請求項 15 ～ 21 に記載の位相シフトマスク用ブランクス。

【請求項 23】 前記金属膜は、モリブデン、クロム、タングステン、タンタル、チタン、シリコン、アルミのいずれかの材料からなる膜、または、これらのいずれかの組合わせからなる合金膜である、請求項 22 に記載の位相シフトマスク用ブランクス。

【請求項 24】 前記位相シフトマスク用ブランクスは、  
前記透明基板の上に、レジスト膜をさらに備える、請求項 15 ～ 23 のいずれかに記載の位相シフトマスク用ブランクス。

【請求項 25】 前記位相シフト膜の上にレジスト膜と、  
前記レジスト膜の上に帯電防止膜と、  
をさらに備える、請求項 15 に記載の位相シフトマスク用ブランクス。

【請求項 26】 前記帯電防止膜は、導電性の高分子材料からなる、請求項 25 に記載の位相シフトマスク用ブランクス。

【請求項 2 7】 透明基板の上に位相シフト膜形成工程を有する位相シフトマスク用ブランクスの製造方法であって、

前記位相シフト膜形成工程は、反応性ロングスロースパッタリング方法を用いて位相シフト膜を形成することを特徴とする、位相シフトマスク用ブランクスの製造方法。

【請求項 2 8】 前記反応性ロングスロースパッタリング方法は、反応ガスと不活性ガスとを、それぞれ分離して導入することを特徴とする、請求項 2 7 に記載の位相シフトマスク用ブランクスの製造方法。

【請求項 2 9】 前記反応ガスは基板側へ導入され、前記不活性ガスはターゲット側へ導入されることを特徴とする、請求項 2 8 に記載の位相シフトマスク用ブランクスの製造方法。

【請求項 3 0】 前記反応性ロングスロースパッタリング方法は、  
圧力が、 $7.5 \times 10^{-4}$  Torr 以下、  
前記ターゲットと前記基板との距離が、100 mm 以上であり、  
前記反応ガスと前記不活性ガスとの流量比が、  
 $50\% \leq \text{反応ガス} / \text{不活性ガス} \leq 80\%$  である、  
ことを特徴とする、請求項 2 8 または 2 9 に記載の位相シフトマスク用ブランクスの製造方法。

【請求項 3 1】 前記反応性ロングスロースパッタリング装置は、反応ガスと不活性ガスとを、それぞれ混合して導入することを特徴とする、請求項 2 7 に記載の位相シフトマスク用ブランクスの製造方法。

【請求項 3 2】 前記位相シフトマスク用ブランクスを形成する工程は、  
前記位相シフト膜をスパッタリング法を用いて形成した後に、200℃以上の熱処理を行なう工程を含む、請求項 2 7 から 3 1 のいずれかに記載の位相シフトマスク用ブランクスの製造方法。

【請求項 3 3】 前記位相シフト膜は、モリブデンシリサイドの酸化窒化物からなる、請求項 2 7 から 3 2 のいずれかに記載の位相シフトマスク用ブランクスの製造方法。

【請求項 3 4】 前記位相シフト膜を形成する工程の後に金属膜を形成する

工程をさらに含む、請求項 27～33 のいずれかに記載の位相シフトマスク用ブランクス製造方法。

【請求項 35】 前記金属膜は、モリブデン、クロム、タングステン、タンタル、チタン、シリコン、アルミのいずれかの材料からなる膜、または、これらのいずれかの組合わせからなる合金膜である、請求項 34 に記載の位相シフトマスク用ブランクス製造方法。

【請求項 36】 前記位相シフト膜を形成する工程の後にレジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜を形成する工程の後に前記レジスト膜の上に帯電防止膜を形成する工程と、

をさらに含む、請求項 27～35 のいずれかに記載の位相シフトマスク用ブランクス製造方法。

【請求項 37】 前記帯電防止膜は、導電性の高分子材料からなる、請求項 36 に記載の位相シフトマスク用ブランクス製造方法。

【請求項 38】 透明基板と、この透明基板の上に設けられ、所定の露光パターンを有する位相シフト膜と、

を備えた位相シフトマスクであって、

前記位相シフト膜は、反応性ロングスロースパッタリング装置を用いて形成された膜であることを特徴とする、位相シフトマスク。

【請求項 39】 前記反応性ロングスロースパッタリング装置は、反応ガスと不活性ガスとを、それぞれ分離して導入することを特徴とする、請求項 38 に記載の位相シフトマスク。

【請求項 40】 前記反応ガスは基板側へ導入され、前記不活性ガスはターゲット側へ導入されることを特徴とする、請求項 39 に記載の位相シフトマスク。

【請求項 41】 前記反応性ロングスロースパッタリング装置は、  
圧力が、 $7.5 \times 10^{-4}$  Torr 以下、  
前記ターゲットと前記基板との距離が、100 mm 以上であり、  
前記反応ガスと前記不活性ガスとの流量比が、

50% ≤ 反応ガス / 不活性ガス ≤ 80% である、  
ことを特徴とする、請求項 39 または 40 に記載の位相シフトマスク。

【請求項 42】 前記反応性ロングスロースパッタリング装置は、反応ガスと不活性ガスとを、それぞれ混合して導入することを特徴とする、請求項 38 に記載の位相シフトマスク。

【請求項 43】 前記位相シフト膜は、200℃以上の熱処理が施されている、請求項 38 から 42 のいずれかに記載の位相シフトマスク。

【請求項 44】 前記位相シフト膜は、モリブデンシリサイドの酸化窒化物からなる、請求項 38 から 43 のいずれかに記載の位相シフトマスク。

【請求項 45】 透明基板の上に位相シフト膜を形成する工程と、  
前記位相シフト膜の上に所定のパターンを有するレジスト膜を形成する工程と

前記レジスト膜をマスクにして前記位相シフト膜のパターニングを行なう工程と、を含む位相シフトマスクの製造方法であって、

前記位相シフト膜の形成工程は、反応性ロングスロースパッタリング方法を用いて位相シフト膜を形成する工程を有することを特徴とする、位相シフトマスクの製造方法。

【請求項 46】 前記反応性ロングスロースパッタリング方法は、反応ガスと不活性ガスとを、それぞれ分離して導入することを特徴とする、請求項 45 に記載の位相シフトマスクの製造方法。

【請求項 47】 前記反応ガスは基板側へ導入され、前記不活性ガスはターゲット側へ導入されることを特徴とする、請求項 46 に記載の位相シフトマスクの製造方法。

【請求項 48】 前記反応性ロングスロースパッタリング方法は、  
圧力が、 $7.5 \times 10^{-4}$  Torr 以下、  
前記ターゲットと前記基板との距離が、100 mm 以上であり、  
前記反応ガスと前記不活性ガスとの流量比が、  
50% ≤ 反応ガス / 不活性ガス ≤ 80% である、  
ことを特徴とする、請求項 46 または 47 に記載の位相シフトマスクの製造方法

【請求項 49】 前記反応性ロングスロースパッタリング方法は、反応ガスと不活性ガスとを、それぞれ混合して導入することを特徴とする、請求項 45 に記載の位相シフトマスクの製造方法。

【請求項 50】 前記位相シフト膜を形成する工程は、  
前記位相シフト膜を形成した後に、200℃以上の熱処理を行なう工程を含む  
請求項 45 から 49 のいずれかに記載の位相シフトマスクの製造方法。

【請求項 51】 前記位相シフト膜は、モリブデンシリサイドの酸化窒化物からなる、請求項 45 から 50 のいずれかに記載の位相シフトマスクの製造方法。

【請求項 52】 前記位相シフト膜を形成する工程と、前記レジスト膜を形成する工程との間に、金属膜を形成する工程をさらに含む、  
請求項 51 に記載の位相シフトマスクの製造方法。

【請求項 53】 前記金属膜は、モリブデン、クロム、タングステン、タンタル、チタン、シリコン、アルミのいずれかの材料からなる膜、または、これらのいずれかの組合わせからなる合金膜である、請求項 51 に記載の位相シフトマスクの製造方法。

【請求項 54】 前記位相シフト膜のパターニングを行なう工程は、  
フッ化炭素と酸素との混合ガスを用いてドライエッチング法により行なう工程を含む、請求項 52 または 53 に記載の位相シフトマスクの製造方法。

【請求項 55】 前記レジスト膜を形成する工程の後に、  
前記レジスト膜の上に帯電防止膜を形成する工程をさらに含む、  
請求項 45 ～ 54 のいずれかに記載の位相シフトマスクの製造方法。

【請求項 56】 前記帯電防止膜は、導電性の高分子材料からなる、請求項 55 に記載の位相シフトマスクの製造方法。

【請求項 57】 前記帯電防止膜は、モリブデン系の金属材料からなる、請求項 55 または 56 に記載の位相シフトマスクの製造方法。

【請求項 58】 所定のパターンを有する前記レジスト膜を形成する工程は

前記レジスト膜を露光する工程と、

前記レジスト膜の現像前に前記帯電防止膜を除去する工程と、

前記レジスト膜を現像する工程と、

を含む、請求項 5 5 ～ 5 7 のいずれかに記載の位相シフトマスクの製造方法。

【請求項 5 9】 前記帯電防止膜を除去する工程は、水を用いて前記帯電防止膜を除去することを特徴とする、請求項 5 8 に記載の位相シフトマスクの製造方法。

【請求項 6 0】 パターン形成層の上にレジスト膜を塗布し、所定のパターンを含む位相シフトマスクを用いて、前記レジスト膜を露光する工程を有する、位相シフトマスクを用いた露光方法であって、

前記位相シフトマスクは、透明基板と、この透明基板の上に設けられ、所定の露光パターンを有し、前記位相シフト膜は、反応性ロングスロースパッタリング装置を用いて形成された膜であることを特徴とする、位相シフトマスクを用いた露光方法。

【請求項 6 1】 位相シフトマスクを用いて製造される、半導体装置であって、

前記位相シフトマスクは、透明基板と、この透明基板の上に設けられ、所定の露光パターンを有する位相シフト膜とを備え、前記位相シフト膜は、反応性ロングスロースパッタリング装置を用いて形成された膜であることを特徴とする、半導体装置。

【請求項 6 2】 当該半導体装置は、DRAM、SRAM、フラッシュメモリ、ASIC、マイコンGaAs、または、液晶ディスプレイである、請求項 6 1 に記載の半導体装置。

【請求項 6 3】 透明基板と、この透明基板の上に設けられ、所定の露光パターンを有する位相シフト膜とを備え、前記位相シフト膜は、反応性ロングスロースパッタリング装置を用いて形成された膜であり、前記位相シフト膜に残り欠陥（黒欠陥）またはピンホール欠陥（白欠陥）が生じた場合の位相シフトマスクの欠陥検査方法であって、

前記位相シフト膜に対し、水銀ランプ、または、レーザを光源とする光を用いて、チップ比較方式により、欠陥検査を行なうことを特徴とする、位相シフトマスクの欠陥検査方法。

【請求項 6 4】 透明基板と、この透明基板の上に設けられ、所定の露光パターンを有する位相シフト膜とを備え、前記位相シフト膜は、反応性ロングスロースパッタリング装置を用いて形成された膜であり、前記位相シフト膜に残り欠陥（黒欠陥）が生じた場合の位相シフトマスクの欠陥検査方法であって、

前記位相シフト膜の残り欠陥（黒欠陥）に対して、YAGレーザ、または、FIBによるスパッタエッチングにより残り欠陥の修正を行なうことを特徴とする、欠陥修正方法。

【請求項 6 5】 透明基板と、この透明基板の上に設けられ、所定の露光パターンを有する位相シフト膜とを備え、前記位相シフト膜は、反応性ロングスロースパッタリング装置を用いて形成された膜であり、前記位相シフト膜にピンホール欠陥（白欠陥）が生じた場合の位相シフトマスクの欠陥修正方法であって、

前記位相シフト膜に生じたピンホール欠陥（白欠陥）に対して、FIBアシストデポジション方法によるカーボン系膜のデポジションにより、ピンホール欠陥の埋め込み修正を行なうことを特徴とする、欠陥修正方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

この発明は、位相シフトマスクに関し、特に、露光波長の光を減衰させる減衰型の位相シフトマスクの構造およびその製造方法に関するものである。

【0 0 0 2】

【背景の技術】

半導体集積回路における高集積化および微細化には目ざましいものがある。それに伴い、半導体基板（以下、単にウェハと称す）上に形成される回路パターンの微細化も急速に進んできている。

【0 0 0 3】

中でも、フォトリソグラフィ技術が、パターン形成における基本技術として広

く認識されるところである。よって、今日までに種々の開発、改良がなされてきている。しかし、パターンの微細化は止まるところを知らず、パターンの解像度向上への要求もさらに強いものとなってきた。

【0 0 0 4】

そこで近年、これらの要求を満足させる技術として、位相シフトマスクによる位相シフト露光法が提案されており、この位相シフトマスクに関連する技術として、特願平 5 - 2 8 5 3 2 7 号公報に開示される「位相シフトマスクおよびその製造方法ならびにその位相シフトマスクを用いた露光方法」（以下、背景技術 1 と称す。）、特開平 8 - 7 4 0 3 1 号公報に開示される「位相シフトフォトマスクブランク製造方法、位相シフトフォトマスクブランク、および位相シフトフォトマスク」（以下、背景技術 2 と称す。）、および特開平 8 - 1 2 7 8 7 0 号公報に開示される「窒化チタン薄膜成膜方法」（以下、背景技術 3 と称す。）、等が挙げられる。

【0 0 0 5】

背景技術 1 および 2 には、モリブデンシリサイド系のハーフトーン位相シフトマスクおよびその製造方法が具体的に開示されており、位相シフト膜の成膜方式は、直流マグネトロン放電を用いた反応性スパッタが採用されている。

【0 0 0 6】

また、背景技術 1 においては、供給ガスとしては、不活性ガスに  $\text{Ar}$ 、反応性ガスに  $\text{O}_2$  または  $(\text{O}_2 + \text{N}_2)$  が用いられ、ガスの供給方式としては、混合ガス方式が採用されている。

【0 0 0 7】

また、背景技術 2 においては、供給ガスとしては、不活性ガスに  $\text{Ar}$ 、反応性ガスに  $\text{NO}$  が用いられ、ガスの供給方式としては、背景技術 1 と同様に、混合ガス方式が採用されている。

【0 0 0 8】

また、背景技術 3 には、直流マグネトロン放電による反応性の低圧スパッタ方法およびその装置が具体的に開示されており、この背景技術 1 の目的は、微細孔内部の良好な埋込特性を維持したまま、基板表面上の薄膜の膜厚分布が均一であ



る窒化チタン薄膜成膜方法を提供することにある。

【0009】

この目的を達成するために、背景技術3においては、いわゆるロングスロースパッタリング法（以下、LTS法と称する。）が採用され、 $\text{Ar} + \text{N}_2$ ガス雰囲気下、圧力を $1 \times 10^{-1} \text{Pa}$  ( $7.5 \times 10^{-4} \text{Torr}$ ) 以下に保ち、均一な窒化チタン薄膜分布を得るために、混合ガス組成を流量比で、 $1/8 \leq \text{Ar}/\text{N}_2 \leq 1/3$ としている。なお、ターゲットと基板との距離 (T/S) は、140 mm、170 mm、200 mmが選択されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記背景技術1～3に示す技術に基づき、位相シフトマスク、特に位相シフト膜として用いられる薄膜を成膜した場合においても、十分な光学特性（特に、透過率）を有する薄膜を成膜することができない。

【0011】

特に、背景技術1および2に基づき成膜された、モリブデンシリサイド系の位相シフト膜は、 $\text{ArF}$ レーザ露光波長 (193 nm) におけるハーフトーン位相シフトマスクの透過率が非常に小さいため、実用に供することができない。

【0012】

また、 $\text{KrF}$ レーザ露光波長 (248 nm) におけるハーフトーン位相シフトマスクの透過率は、8%未満のものしか成膜できないため、実用上問題となることがあった。

【0013】

したがって、この発明は、上記問題点を解決するためになされたもので、 $\text{ArF}$ レーザまたは $\text{KrF}$ レーザに適用可能なハーフトーン型の位相シフトマスクをモリブデンシリサイド系の材料を用いて提供することにある。また、この位相シフトマスクに関連して、その位相シフトマスクを得るための製造方法、さらに、位相シフト膜およびその製造方法、位相シフトマスク用ブランクスおよびその製造方法、その位相シフトマスクを用いた露光方法、その位相シフトマスクを用いて製造される半導体装置、その位相シフトマスクの欠陥検査方法、その位相シフ

トマスクの欠陥修正方法を提供することも、さらなる目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】

この発明に基づけば、上述の目的に示すように、ArFレーザまたはKrFレーザに適用可能なハーフトーン位相シフトマスクをモリブデンシリサイド系の材料で作成できるようにすることにある。モリブデンシリサイド系の材料であれば、背景の技術1または2において用いられる装置と同一の製造プロセスと製造装置をそのまま活用することができるため、新規の大規模な設備投資を回避することができる。また、新しい、製造プロセス開発のための労力・時間・開発コストを節約することが可能になる。

【0015】

具体的には、LTS法、すなわち直流マグネトロン放電による反応性スパッタリング法によりモリブデンシリサイド系の薄膜を成膜し、この膜を位相シフト膜に適用することで優れた透過率を有する薄膜の成膜が可能となり、背景の技術に示すスパッタ方式では、不可能であったArFレーザ露光用のハーフトーン型の位相シフトマスクの製造が可能になる。

【0016】

この発明の主要な構成を詳述に述べると以下のようなになる。

LTS法を用いたスパッタリング方式において、

①圧力は、 $7.5 \times 10^{-4}$  Torr 以下、

②ターゲットと基板との距離（以下、T/S間距離と称する。）が、100 mm以上、好ましくは400 mm以上、

③反応ガスと不活性ガスとの流量比が、 $50\% \leq \text{反応ガス} / \text{不活性ガス} \leq 80\%$ であり、好ましくは、反応ガスとして $\text{N}_2\text{O}$ 、不活性ガスとしてArを用いる。

【0017】

④ガスの供給方式としては、背景の技術1～3と同様に、反応ガスと不活性ガスを混合し、真空槽内に供給する混合ガス供給方式、および反応ガスを基板側に吹きつけ、不活性ガスをスパッタターゲット近傍に供給するガス分離方式の

いずれも採用可能であるが、好ましくは、ガス分離方式の法が良好な結果を得ることができる。

【0018】

ここで、ガス分離方式を用い、T/S間距離を400mm以上とした理由を以下に示す。

【0019】

まず、ガス分離方式が好ましい理由を以下に述べる。混合ガス供給方式は、どうしても反応性ガスがスパッタターゲット表面に到達し、ターゲットの表面を酸化させる作用を有する。モリブデンシリサイドのターゲットの表面に形成されるモリブデンシリサイド酸化膜、あるいは、モリブデンシリサイド酸化窒化膜は、電氣的絶縁性を有するので、反応性ガスを所定の値以上供給すると、膜の基板への堆積速度が急激に低下し、成膜不能におちいる。

【0020】

ハーフトーン型の位相シフト膜では、高い透過率が要求されるので、この反応性ガスの供給量の制約は、大変不都合な現象であり、この混合ガス供給方式では、LTS方式の長所を十分に活かすことができない。無論、背景の技術に比べれば、かなりの改良結果を得ることはできるが、さらなる改良が望まれる。

【0021】

次に、T/S間距離を400mm以上とした理由を以下に示す。T/S間距離を400mm以上とし、ガス分離方式を採用することにより、基板とスパッタターゲットとが十分離れているため、基板に向けて供給した反応性ガスのうち、スパッタターゲットに到達する量は、少なくなり、混合ガス供給方式に見られる上述の問題は、回避される。

【0022】

そのため、反応性ガス比率を高くすることが可能になり、基板にはよりモリブデンシリサイドの酸化窒化度の高い位相シフト膜が形成されるようになり、Arレーザや、KrFレーザを用いた露光波長において、高い透過率を有する位相シフト膜を得ることが可能になる。

【0023】

T/S間距離を400mm未満にすると、ガス分離の効果が十分でなくなり、基板に供給した反応性ガスの大部分がスパッタターゲットに到達し、好ましくない作用をおよぼすようになる。

【0024】

スパッタターゲット表面のモリブデンシリサイド酸化窒化膜は、異常放電を引起し、薄膜欠陥の発生原因ともなるので、これを避けることは、低欠陥位相シフトマスクを得ることにも通じる。

【0025】

【発明の実施の形態】

以下、この発明に基づいた各実施の形態について説明する。

【0026】

(実施の形態1)

まず、図1を参照して、LTS法を用いて本発明に基づく位相シフト膜を形成するためのスパッタリング装置について説明する。

【0027】

図1に示すスパッタリング装置は、LTS法が実現可能なスパッタリング装置1000の構成を示す概略図である。

【0028】

このスパッタリング装置500は、低圧の真空槽3を備えている。真空槽3は、反応ガス導入口14a、不活性ガス導入口14b、および混合ガス導入口14cを有する。また、2つの真空排気口14d、および、真空排気口14eを有する。さらに、ターゲット電極5と、基板ホルダ7とを有する。

【0029】

真空排気口14d、および、真空排気口14eには、図示していないが、真空ポンプが接続されており、ターゲット電極5の裏面には、2重の同心円上に配置された磁石10を有するマグネットプレート9が設けられ、基板ホルダ7の裏面にはヒータ11が設けられている。膜の形成時においては、ターゲットとして、モリブデンシリサイドを用いる。

【0030】

(実施例 1)

次に、モリブデンシリサイド酸化窒化膜の成膜の実施例 1 として、具体的な成膜条件を下記に示す。

【0031】

T/S 距離 : 400 mm

スパッタ電流 : 1.7 A ~ 3.2 A

スパッタ電圧 : 530 V ~ 570 V

スパッタ電力 : 1 kW

基板温度 : 50 °C ~ 120 °C

膜厚 : 740 Å ~ 3300 Å

スパッタ時間 : 7 min ~ 12 min (静止成膜)

28 min ~ 56 min (回転成膜)

ガス分離方式 : 基板に反応ガスを吹きつける

ターゲットには不活性ガスを供給する

上記条件の下、ガス流量比 (% : Ar / N<sub>2</sub>O)、ガス流量 (sccm)、圧力 ( $\times 10^{-4}$  Torr)、堆積速度 (Å/min)、成膜方式、ガス供給方式を適宜選択し、成膜したサンプルである TO1 ~ TO9、TR3, 4, 6、TA1 ~ TA4 を、下記表 1 に示す。

【0032】

【表 1】

成膜条件 TO1～（実施の形態）

実施例1

サンプル	ガス流量比 %		ガス流量 SCCM		圧力 ( $\times 10^{-4}$ Torr)	堆積 速度 Å/min	成膜 方式	反応ガス 供給方式	備考
	Ar	N <sub>2</sub> O	Ar	N <sub>2</sub> O					
TO1	44.44	55.56	12	15	4.6	205	静止 成膜	ガス分離	T/S400mm
TO2	37.5	62.5	12	20	4.9	207			
TO3	32.43	67.57	12	25	5.6	206.2			
TO4	28.57	71.43	12	30	5.9	193.8			
TO5	28.57	71.43	12	30	6.0	190.4			
TO6	25.53	74.47	12	35	6.9	181.2			
TO7	23.08	76.92	12	40	8.0	120			
TO8	21.05	78.95	12	45	8.8	110.4			
TO9	18.03	81.97	11	50	9.6	88.75			
TR3	32.43	67.57	12	25	5.3	439.8 <sup>*1</sup>	回転 成膜	ガス分離	
TR4	28.57	71.43	12	30	6.2	416.5 <sup>*1</sup>			
TR6	25.53	74.47	12	35	6.8	380.2 <sup>*1</sup>			
TA1	0	100	0	30	4.2	90.62	静止 成膜	ガス分離	
TA2	9.09	90.91	3	30	4.6	105.7			
TA3	50.82	49.18	31	30	10	210.8			
TA4	76.56	23.44	98	30	30	200			

\*1 静止成膜換算値 (=7.243×回転成膜膜厚)

【0033】

（実施例2）

次に、モリブデンシリサイド酸化窒化膜の成膜の実施例2として、具体的な成膜条件を下記に示す。

【0034】

T/S距離：400mm

スパッタ電流：1.7A～3.2A

スパッタ電圧：530V～570V

スパッタ電力：1kW

基板温度：50℃～120℃

膜厚：740Å～3300Å

スパッタ時間：7min～12min（静止成膜）

混合ガス方式：反応ガスと不活性ガスとを混合して、真空槽内に供給する

上記条件の下、ガス流量比（%：Ar/N<sub>2</sub>O）、ガス流量（sccm）、圧力（ $\times 10^{-4}$ Torr）、堆積速度（Å/min）、成膜方式、ガス供給方式を適宜選択し、成膜したサンプルであるTMX1～TMX3の結果を、下記表2に示す。

【0035】

【表2】

成膜条件 TMX1～（実施の形態）								実施例2	
TMX1	80	20	24	6	4.6	210	静止 成膜	混合 ガス 方式	
TMX2	70	30	21	9	4.6	215			
TMX3	65	35	19.5	10.5	4.6	220			

【0036】

（実施例3）

次に、モリブデンシリサイド酸化窒化膜の成膜の実施例3として、具体的な成膜条件を下記に示す。

【0037】

T/S距離：400mm

スパッタ電流：1.92A～2.13A

スパッタ電圧：465V～524V

スパッタ電力：1kW

基板温度：30℃～130℃

膜厚：830Å～1300Å

スパッタ時間：4min～10min（静止成膜）

ガス分離方式：基板に反応ガスを吹きつける

ターゲットには不活性ガスを供給する

上記条件の下、ガス流量比（%：Ar/N<sub>2</sub>O）、ガス流量（sccm）、圧力（ $\times 10^{-4}$ Torr）、堆積速度（Å/min）、成膜方式、ガス供給方式を適宜選択し、成膜したサンプルであるTS1～TS4，TS6，TS7の結果を、下記表3に示す。

【0038】

【表 3】

成膜条件 TS1～（実施の形態）						実施例3			
サンプル	ガス流量比 %		ガス流量 SCCM		圧力 ( $\times 10^{-4}$ Torr)	堆積 速度 Å/min	成膜 方式	反応ガス 供給方式	備考
	Ar	N <sub>2</sub> O	Ar	N <sub>2</sub> O					
TS1	44.44	55.56	12	15	4.5	207.5	静止 成膜	ガス分離	T/S400mm
TS2	37.5	62.5	12	20	4.8	222.6			
TS3	32.43	67.57	12	25	5.2	206.2			
TS4	28.57	71.43	12	30	6.0	200			
—	—	—	—	—	—	—			
TS6	25.53	74.47	12	35	6.8	208.3			
TS7	23.08	76.92	12	40	8.0	135.1			

【0 0 3 9】

（実施例 4）

次に、モリブデンシリサイド酸化窒化膜の成膜の実施例 4 として、具体的な成膜条件を下記に示す。なお、本実施例は、モリブデンシリサイド酸化窒化膜を、図 7 で説明したように、2 層構造としたものである。

【0 0 4 0】

T / S 距離：4 0 0 mm

スパッタ電流：（上層）1. 9 1 A ～ 1. 9 5 A

（下層）2. 0 5 A ～ 2. 1 9 A

スパッタ電圧：（上層）5 1 5 V ～ 5 2 6 V

（下層）4 5 4 V ～ 4 9 5 V

スパッタ電力：（上層：下層）1 kW

基板温度：（上層：下層）7 9 °C ～ 1 3 9 °C

全膜厚：9 0 0 Å ～ 1 1 0 0 Å

スパッタ時間：（上層）1. 5 min（静止成膜）

（下層）3 min ～ 7 min（静止成膜）

ガス分離方式：基板に反応ガスを吹きつける

ターゲットには不活性ガスを供給する

上記条件の下、ガス流量比（%：Ar / N<sub>2</sub>O）、ガス流量（s c c m）、圧



力 ( $\times 10^{-4}$  Torr)、堆積速度 ( $\text{\AA}/\text{min}$ )、成膜方式、ガス供給方式を適宜選択し、成膜したサンプルである TM1~TM4 の結果を、下記表 4 に示す。

【0041】

【表 4】

膜構成と成膜条件 TM1~ (実施の形態) 二層膜 実施例 4

サンプル	膜厚 $\text{\AA}$	ガス流量比 %		ガス流量 SCCM		圧力 ( $\times 10^{-4}$ Torr)	堆積 速度 $\text{\AA}/\text{min}$	成膜 方式	反応ガス 供給方式	備考
全層	dTOT									
上層	du									
下層	dL	Ar	N <sub>2</sub> O	Ar	N <sub>2</sub> O					
TM1	971	—	—	—	—	—	—	静止 成膜	ガス分離	T/S400mm T/S: ターゲット 基板間距離
TU1	300	44.44	55.56	12	15	4.6	200			
TL4	671	28.57	71.43	12	30	7.5	236.8			
TM2	1117.8	—	—	—	—	—	—			
TU2	300	37.50	62.50	12	20	4.9	200			
TL7	817.8	23.08	76.92	12	40	7.9	169.2			
TM3	1117.8	—	—	—	—	—	—			
TU3	300	32.43	67.57	12	25	5.6	200			
TL7a	817.8	23.08	76.92	12	40	8.0	163.6			
TM4	1166.8	—	—	—	—	—	—			
TU3a	300	32.43	67.57	12	25	5.3	200			
TL8	866.8	21.05	78.95	12	45	8.8	123.8			

【0042】

(実施例 5)

なお、参考までに、実施例 5 として背景の技術におけるモリブデンシリサイド酸化窒化膜の成膜条件を下記に示す。

【0043】

T/S 距離: 80 mm

ガス分離方式: 基板に反応ガスを吹きつける

ターゲットには不活性ガスを供給する

上記条件の下、ガス流量比 (%: Ar/N<sub>2</sub>O)、ガス流量 (sccm)、圧力 ( $\times 10^{-4}$  Torr)、堆積速度 ( $\text{\AA}/\text{min}$ )、成膜方式、ガス供給方式を適宜選択し、成膜したサンプルである Q1-1~Q1-4、および、Q3-1~

Q3-3の結果を、下記表5に示す。

【0044】

【表5】

成膜条件 Q1-1～（背景技術）

サンプル	ガス流量比 %		ガス流量 SCCM		圧力 ( $\times 10^{-4}$ Torr)	堆積 速度 Å/min	成膜 方式	反応ガス 供給方式	備考
	Ar	N <sub>2</sub> O	Ar	N <sub>2</sub> O					
Q1-1	92.00	8.00	230	20	60	683.4 <sup>*1</sup>	回転 成膜	分離	T/S80mm
Q1-2	88.46	11.54	230	30	60	735.2			
Q1-3	86.79	13.21	230	35	62	704.2			
Q1-4	85.18	14.81	230	40 <sup>*2</sup>	62	683			
Q3-1	91.95	8.05	120	10.5	70	40216	イン ライン 成膜	分離	T/S103mm
Q3-2	91.95	8.05	120	10.5	70	416.8			
Q3-3	89.55	10.45	120	14 <sup>*3</sup>	76	445.1			

\*1 静止成膜換算値 (=17×回転成膜膜厚)

\*2 45SCCM以上N<sub>2</sub>Oを供給するとスパッターターゲットが酸化する為堆積速度が極端に低下する。

\*3 80SCCM以上N<sub>2</sub>Oを供給するとスパッターターゲットが酸化する為堆積速度が極端に低下する。

【0045】

次に、上記実施例1～4（表1～4）に示した各サンプルの、ArFレーザ（193nm）、KrFレーザ（248nm）、および、i-線（365nm）に対する光学特性を、下記表6「ArFレーザ（193nm）」、下記表7「KrFレーザ（248nm）」、および、下記表8「i-線（365nm）」に示す。なお、この各サンプルは、全て「成膜したまま（as deposition）」の状態のものである。

【0046】

【表 6】

光学特性 TO1～（実施の形態）,成膜したままの状態

サンプル	ArFレーザー（193nm）					検査波長 (365nm) 透過率	備考
	光学定数		膜厚ds	透過率	位相差		
	n	k	Å	%	°	%	
TO1	2.450	0.8440	687.1	1.743	179.1	15.75	
TO2	2.222	0.6180	807.8	3.130	179.6	25.72	
TO3	2.226	0.5560	802.7	4.413	179.5	33.74	
TO4	2.228	0.5328	800.4	5.02	179.4	36.08	
TO5	2.278	0.5386	769.3	5.366	179.3	36.90	
TO6	2.110	0.4727	882	5.476	179.5	37.47	
TO7	1.933	0.3730	1045	6.744	179.7	43.42	
TO8	1.815	0.3014	1194	8.34	179.8	60.82	
TO9	1.759	0.2902	1282	7.795	179.8	65.89	
TR3	2.337	0.5955	737.6	4.491	179.3	35.58	
TR4	2.245	0.3612	782.9	12.80	178.8	36.15	
TR6	2.049	0.4559	933.0	5.252	179.6	36.10	
TA1	1.810	0.2657	1200	10.87	179.9	70.45	
TA2	1.827	0.2720	1176	10.77	179.9	63.7	
TA3	—	—	—	—	—	—	
TA4	1.985	0.6076	1002	1.623	180.0	23.67	
TMX1	2.194	6201	826.8	2.887	179.6	23.01	
TMX2	2.131	0.5641	870.5	3.370	179.7	25.7	
TMX3	2.00	0.4522	978.5	4.741	179.7	33.2	

【0047】

【表 7】

光学特性 TO1～,KrF露光波長,成膜したままの状態

サンプル	KrFレーザー (248nm)					検査波長 (365nm) 透過率	備考
	光学定数		膜厚ds	透過率	位相差		
	n	k	Å	%	°	%	
TO1	2.262	0.8736	1016	0.895	179.1	6.74	
TO2	2.171	0.5881	1082	3.259	179.5	15.91	
TO3	2.110	0.4762	1134	5.380	179.4	20.79	
TO4	2.030	0.4334	1220	5.798	179.5	20.68	
TO5	2.046	0.4370	1201	5.889	179.4	20.66	
TO6	1.934	0.3853	1342	9.248	179.6	22.30	
TO7	1.824	0.3007	1517	8.632	179.8	30.44	
TO8	1.754	0.2380	1655	11.96	179.8	51.62	
TO9	1.812	0.2208	1536	15.57	180.0	60.50	
TR3	2.111	0.4841	1134	5.147	179.4	19.98	
TR4	1.990	0.4423	1269	4.944	179.5	19.10	
TR6	1.912	0.3780	1374	6.197	179.6	22.34	
TA1	1.800	0.1975	1558	18.27	180.1	62.70	
TA2	1.764	0.2141	1633	14.91	179.9	53.70	
TA3	2.123	0.5139	1123	4.442	179.4	19.90	
TA4	1.939	0.5181	1344	2.531	179.7	15.13	
TMX1	2.054	0.5997	1202.6	2.173	179.2	11.97	
TMX2	2.003	0.5312	1259	2.869	179.7	14.26	
TMX3	1.899	0.3943	1394.4	5.327	179.5	21.21	

【0048】

【表 8】

光学特性 TO1～i・線露光波長,成膜したままの状態

サンプル	i・線 (365nm)					検査波長 (365nm) 透過率	備考
	光学定数		膜厚ds	透過率	位相差		
	n	k	Å	%	°	%	
TO1	2.452	0.6827	1289	3.654	178.8	3.65	
TO2	2.261	0.4202	1465	9.652	178.6	9.65	
TO3	2.167	0.3376	1578	13.20	179.0	13.20	
TO4	2.098	0.3200	1677	13.24	179.3	13.24	
TO5	2.104	0.3247	1668	12.99	179.3	12.99	
TO6	2.000	0.2813	1839	14.38	179.8	14.38	
TO7	1.854	0.1974	2149	20.10	180.2	20.10	
TO8	1.791	0.0910	2313	42.06	180.6	10.57	
TO9	1.733	0.0673	2494	48.87	180.3	48.87	
TR3	2.162	0.3488	1586	12.32	179.0	12.32	
TR4	2.063	0.3289	1732	11.86	179.4	11.86	
TR6	1.970	0.2766	1896	14.08	179.9	14.08	
TA1	1.706	0.0612	2589	50.73	180.1	50.73	
TA2	1.701	0.0875	2610	40.07	180.0	40.07	
TA3	2.182	0.3514	1559	12.49	178.9	12.45	
TA4	2.068	0.3638	1726	9.683	179.4	9.683	
TMX1	2.178	0.4549	1571.2	6.996	179.0	6.996	
TMX2	2.110	0.3980	1662.3	8.544	179.1	8.54	
TMX3	1.973	0.2840	1890.4	13.48	179.8	13.48	

【0049】

次に、上記実施例 2 で成膜したサンプル TS1～TS4、TS6、TS7 の、ArF レーザ (193nm)、KrF レーザ (248nm)、および、i 線 (365nm) に対する光学定数を、下記表 9 に示す。なお、このサンプルは、350℃、3hr の熱処理を施した焼鈍品である。

【0050】

【表 9】

光学特性 TS1～,各波長,350℃,3hr,焼鈍品

サンプル	ArFレーザー		KrFレーザー		i・線		備考
	193nm		248nm		365nm		
	n	k	n	k	n	k	
TS1	2.429	0.9140	2.268	0.7835	2.362	0.6174	
TS2	2.260	0.5895	2.124	0.4703	2.153	0.3127	
TS3	2.300	0.5668	2.120	0.4461	2.141	0.3122	
TS4	1.909	0.4564	1.969	0.3643	2.001	0.2636	
TS6	1.892	0.3963	1.913	0.3120	1.852	0.2216	
TS7	1.722	0.2678	1.781	0.1976	1.714	0.0445	

【0051】

次に、上記実施例4で成膜したサンプルTM1～TM4の、ArFレーザー（193nm）、および、検査波長（248nm、365nm）に対する光学特性を、下記表10に示す。なお、このサンプルは、350℃、3hrの熱処理を施した焼鈍品である。

【0052】

【表 10】

光学特性 TM1～,ArFレーザー,350℃,3hr,焼鈍品

サンプル	ArFレーザー		検査波長		備考
	(193nm)		248nm	365nm	
	透過率	位相差	透過率	透過率	
	%	°	%	%	
TM1	2.1	～175	7.48	22.68	
TM2	4.88	～176	13.81	33.44	
TM3	5.87	～180	16.99	36.70	
TM4	8.98	～177	18.36	42.44	

【0053】

次に、上記背景の技術で成膜したサンプルQ1-1～Q1-4の、ArFレーザー（193nm）、および、検査波長（365nm）に対する光学特性を、下記表11に示す。なお、このサンプルは、成膜したままの状態である。また、サンプルQ3-1～Q3-3のデータは得ることができなかった。

【0054】

【表 11】

光学特性 Q1-1～,ArF露光波長,成膜したままの状態

サンプル	ArFレーザー (193nm)					検査波長 (365nm) 透過率	備考
	光学定数		膜厚ds	透過率	位相差		
	n	k	Å	%	°	%	
Q1-1	2.278	0.6820	774.4	2.557	179.5	21.94	
Q1-2	2.018	0.5476	966.2	2.696	179.8	30.63	
Q1-3	1.979	0.4587	999.9	4.285	179.7	37.94	
Q1-4	1.939	0.3962	1039	5.848	179.6	38.78	
Q3-1	—	—	—	—	—	—	
Q3-2	—	—	—	—	—	—	
Q3-3	—	—	—	—	—	—	

【0055】

次に、上記背景の技術で成膜したサンプルQ1-1～Q1-4、および、Q3-1～Q3-3の、KrFレーザー(248nm)、および、検査波長(365nm)に対する光学特性を、下記表12に示す。なお、このサンプルは、成膜したままの状態である。

【0056】

【表 12】

光学特性 Q1-1～,KrF露光波長,成膜したままの状態

サンプル	KrFレーザー (248nm)					検査波長 (365nm) 透過率	備考
	光学定数		膜厚ds	透過率	位相差		
	n	k	Å	%	°	%	
Q1-1	2.053	0.6701	1207.2	1.401	179.6	9.682	
Q1-2	1.960	0.4614	1310.4	3.998	179.6	20.30	
Q1-3	1.906	0.3683	1382.7	6.526	179.6	26.30	
Q1-4	1.847	0.3258	1477.2	7.584	179.7	26.60	
Q3-1	2.040	0.9166	1234	0.2776	179.3	3.146	
Q3-2	2.073	0.9062	1196	0.3496	179.3	3.421	
Q3-3	2.017	0.7308	1253	0.826	179.6	6.79	

【0057】

次に、上記背景の技術で成膜したサンプルQ1-1～Q1-4、および、Q3

-1~Q3-3の、i-線(365nm)、および、検査波長(365nm)に対する光学特性を、下記表13に示す。なお、このサンプルは、成膜したままの状態である。

【0058】

【表13】

光学特性 Q1-1~i・線露光波長,成膜したままの状態

サンプル	i・線 (365nm)					検査波長 (365nm) 透過率	備考
	光学定数		膜厚ds	透過率	位相差		
	n	k	Å	%	°	%	
Q1-1	2.213	0.5034	1529.9	5.724	179.1	5.724	
Q1-2	2.042	0.3066	1766.4	13.14	179.6	13.14	
Q1-3	1.971	0.2395	1892	18.04	180.0	18.04	
Q1-4	1.905	0.2271	2029.3	17.65	180.1	17.65	
Q3-1	2.321	0.7553	1421	1.953	179.1	1.953	
Q3-2	2.333	0.7576	1408	1.989	179.0	1.989	
Q3-3	2.209	0.5702	1541	3.941	179.3	3.941	

【0059】

次に、上記成膜条件を示した表1~表12の内容に基づき、モリブデンシリサイド酸化窒化膜からなる位相シフト膜の評価を以下に示す。

【0060】

(評価1)

上記実施例1で示した、反応ガスが分離状態で導入される場合のモリブデンシリサイド酸化窒化膜からなる位相シフト膜の評価について説明する。

【0061】

まず、光学定数( $n-i \times k$ )のn値を横軸、k値を縦軸に示した図表に、表1、表6および表7に示すサンプルTO1~TO9、TR3, 4, 6、TA1~TA4の光学特性をプロットしたものを図2および図3に示す。なお、図2は、ArFレーザー(193nm)に対するもの、図3KrFレーザー(248nm)に対するものである。

【0062】



表 6、表 7、図 2 および図 3 に示されるように、ArF レーザ (193 nm) に対しては、サンプル TO 8、TR 4、TA 1、TA 2、および TA 4 において、透過率が 8 % 以上の高い品質を有する位相シフト膜が得られている。

【0063】

また、KrF レーザ (248 nm) に対しても、サンプル TO 6 ~ TO 9、TA 1 ~ TA 3 において、透過率が 8 % 以上の高い品質を有する位相シフト膜が得られている。

【0064】

(評価 2)

上記実施例 2 で示した、反応ガスが混合状態で導入される場合のモリブデンシリサイド酸化窒化膜からなる位相シフト膜の評価について説明する。

【0065】

評価 1 と同様に、光学定数 ( $n - i \times k$ ) の  $n$  値を横軸、 $k$  値を縦軸に示した図表に、表 2、表 6 および表 7 に示すサンプル TMX 1 ~ TMX 3 の光学特性をプロットしたものを図 2 および図 3 に示す。なお、図 2 は、ArF レーザ (193 nm) に対するもの、図 3 は KrF レーザ (248 nm) に対するものである。

【0066】

表 6、表 7、図 2 および図 3 に示されるように、反応ガスが混合状態で導入される場合は、評価 1 ほど高い品質を有する位相シフト膜を得ることはできないが、ArF レーザ (193 nm) に対しては、サンプル TMX 3 が透過率 4.741 %、KrF レーザ (248 nm) に対しては、サンプル TMX 3 が透過率 5.327 % と、比較的高い透過率の位相シフト膜の成膜が可能である。

【0067】

(評価 3)

上記、実施例 3 で示した、表 3、表 9 に示すサンプル TS 1 ~ TS 4、TS 6、TS 7 に示されるモリブデンシリサイド酸化窒化膜からなる位相シフト膜の評価について説明する。

【0068】

表 9 に示すサンプル T S 1 ~ T S 4、T S 6、T S 7 は、2 層構造が採用され、上層には、吸収が高いが耐薬品性に優れた膜、下層には、吸収が小さいが耐薬品性は劣る膜が成膜されている。2 層構造とすることで、検査波長 ( 3 6 5 n m ) で透過率が約 4 0 % 未満になるように設計されている。この原理は、背景の技術 2 と同じである。

【 0 0 6 9 】

表 3 に示す 2 層膜の各層についての成膜条件は、表 3 に示す成膜条件のいずれかを採用している。その対応関係は、表 3 に示す N<sub>2</sub>O ガス流量と表 4 の上層や下層の N<sub>2</sub>O ガス流量が同じになるならば、その他の成膜条件も同じであることを意味している。

【 0 0 7 0 】

( 評価 4 )

上記、実施例 4 で示した、表 4、表 1 0 に示すサンプル T M 1 ~ T M 4、および表 9 に示すサンプル T S 1 ~ T S 6、T S 7 に示されるモリブデンシリサイド酸化窒化膜からなる位相シフト膜の評価について説明する。

【 0 0 7 1 】

表 9 に示すサンプル T S 1 ~ T S 6、T S 7 の n 値、k 値は、表 1 0 の特性を保証する光学特性を有している。表 1 0 は表 4 の膜構成と成膜条件とによって形成した 2 層について、3 5 0 ℃、3 h r の焼鈍処理を施したサンプル T M 1 ~ T M 4 の光学特性を A r F レーザ露光用フォトマスク用のハーフトーン位相シフトマスク用 blanks として適用可能かどうかを見るために評価したものである。

【 0 0 7 2 】

表 1 0 に見られるように A r F 露光波長における位相差 1 7 5 ° ~ 1 8 0 ° であって、透過率が 2 % ~ 9 % のものが得られており、欠陥検査波長 3 6 5 n m においても、透過率 4 2 . 5 % 未満であるため、十分実用に供せるものであることを示している。

【 0 0 7 3 】

( 実施の形態 2 )

次に、上記位相シフト膜を備える位相シフトマスクおよびその製造方法につい

て、以下説明する。まず、図4を参照して、この実施の形態2におけるハーフトーン型の位相シフトマスクの構造について説明する。このハーフトーン型の位相シフトマスク200は、露光光を透過する石英からなる透明基板1と、この透明基板1の主表面上に形成された位相シフトパターン30とを備えている。この位相シフトパターン30は、透明基板1が露出する第1光透過部10と、透過する露光光の位相と透過率が、第1光透過部10を透過する露光光の位相に対して略180°変換し、かつ、必要な透過率（例えば、1%～40%）を有し、単一の材料からなる第2光透過部4とから構成されている。

【0074】

次に、図5(a), (b), (c)を参照して、上記構造よりなる位相シフトマスク200を通過する露光光のマスク上の電場およびウェハ上の光強度について説明する。

【0075】

図5(a)を参照して、上述した位相シフトマスク200の断面図である。図5(b)を参照して、マスク上の電場は、露光パターンのエッジで位相が反転しているために、露光パターンのエッジ部での電場が必ず0となる。よって、図5(c)を参照して、露光パターンの光透過部10と位相シフト部4とのウェハ上における電場の差が十分となり高い解像度を得ることが可能となる。

【0076】

次に、位相シフトマスク200の製造方法について、位相シフト膜としてモリブデンシリサイド酸化窒化膜を用いた場合について説明する。

【0077】

図6～図9は、図3に示す位相シフトマスク200の断面に従った製造工程を示す断面構造図である。

【0078】

まず、図6を参照して、透明基板1の上に、LTS法を用いて、モリブデンシリサイド酸化窒化膜よりなる位相シフト膜4を形成する。ここで、上記表1のサンプルT03と同じ成膜条件で、単層のモリブデンシリサイド酸化窒化膜からなる位相シフト膜4を、膜厚約1134Å成膜する。この場合、248nmの波長

で、位相シフト量約  $180^\circ$  の位相シフトマスク用ブランクスを得ることができた。このように、透明基板 1 の上に位相シフト膜 4 が形成されたものを位相シフトマスク用ブランクスと呼ぶ。

【0079】

その後、この位相シフト膜 4 の透過率を安定させるために、クリーンオープンなどを用いて  $200^\circ\text{C}$  以上の加熱処理を行なう。

【0080】

これにより、従来位相シフト膜の成膜のレジスト塗布プロセスなどの加熱処理（約  $180^\circ\text{C}$ ）による透過率の変動（ $0.5 \sim 1.0\%$ ）を防止することができる。

【0081】

次に、この位相シフト膜 4 の上に、電子ビーム用レジスト膜 5（日本ゼオン製：ZEP-810S（登録商標））などを膜厚約  $5000\text{ \AA}$  形成する。その後、モリブデンシリサイド酸化窒化膜は導電性を有しないため、電子ビームによる露光時の帯電を防止するために、帯電防止膜 6（昭和電工製 エスペーサ 100（登録商標））などを約  $100\text{ \AA}$  形成する。

【0082】

次に、図 7 を参照して、電子ビーム用レジスト膜 5 に、電子ビームを露光し帯電防止膜 6 を水洗で除去する。その後、レジスト膜 5 を現像することにより、所定のレジストパターンを有するレジスト膜 5 を形成する。

【0083】

次に、図 8 を参照して、上記レジスト膜 5 をマスクとして、位相シフト膜 4 のエッチングを行なう。このときのエッチング装置は、平行平板型の RF イオンエッチング装置を用い、電極基板間距離を  $60\text{ mm}$ 、作動圧力  $0.3\text{ Torr}$ 、反応ガス  $\text{CF}_4 + \text{O}_2$  を用いてそれぞれの流量を約  $95\text{ sccm}$  および約  $5\text{ sccm}$  により、エッチング時間約 11 分によりエッチングを行なう。

【0084】

次に、図 9 を参照して、レジスト膜 5 を除去する。以上により、この実施の形態 2 における位相シフトマスクが完成する。

【 0 0 8 5 】

(実施の形態 3)

次に、上記表 4 に示すサンプル TM 3 と同一成膜条件で A r F レーザ露光用ハーフトーン位相シフトマスクブランクスを作成した場合について説明する。

【 0 0 8 6 】

図 1 0 を参照して、表 4 の TM 3 の成膜条件で番号 6 0 2 5 石英基板上に、膜厚約 8 1 8 Å のモリブデンシリサイド酸化窒化膜からなる下層位相シフト膜 4 L を形成する。

【 0 0 8 7 】

その後、この下層位相シフト膜 4 L の上に、膜厚約 3 0 0 Å のモリブデンシリサイド酸化窒化膜からなる上層位相シフト膜 4 U 形成する。この下層位相シフト膜 4 L および上層位相シフト膜 4 U により位相シフト膜 4 を構成する。

【 0 0 8 8 】

次に、この 2 層構造からなる位相シフト膜 4 に対して、大気中で 3 5 0 °C、3 h r の焼鈍処理を行い、位相シフトマスクブランクスを完成させる。

【 0 0 8 9 】

このようにして得られた位相シフトマスクブランクの光学特性は、表 1 0 のサンプル TM 3 に対応して、1 9 3 n m の波長で、透過率約 6 %、位相差約 1 8 0 °C であった。

【 0 0 9 0 】

位相差の評価は、レーザテック社製の A r F 波長用位相差計と、光学定数からの計算によって行なった。欠陥検査波長 3 6 5 n m における透過率は、3 6 % であった。

【 0 0 9 1 】

得られた A r F レーザ露光用ハーフトーン位相シフトマスクブランクスを用いて、上述した実施の形態 1 と同様のステップにより、位相シフト膜 4 に所定のパターンが形成される。また、位相シフト膜の評価は、上記（評価 3）と同じ評価が得られる。

【 0 0 9 2 】

なお、上記実施の形態 1～3 においては、T/S 間距離が 400 mm の場合について説明しているが、適用分野によっては、100 mm～600 mm の範囲で適用可能である。

【0093】

また、上記実施の形態 1～3 においては、反応ガスとして  $N_2O$  を使用しているが、 $NO$ 、 $N_2+O_2$ 、または、これらの混合ガスを使用することも可能である。また、不活性ガスとして  $Ar$  を使用しているが、その他の不活性ガス（周期律表 0 族の属するガス） $He$ 、 $Ne$ 、 $Kr$  等を用いることも可能である。

【0094】

また、上記各実施の形態においては、LTS 法をモリブデンシリサイド系ハーフトーン位相シフト膜に適用したが、他のハーフトーン位相シフト膜の材料として、 $CrFx$  などの金属フッ化物、 $ZrSiO_x$  などの金属シリサイド酸化物、 $ZrSiO_xNy$  などの金属シリサイド酸窒化物が挙げられる。

【0095】

（実施の形態 4）

次に、この発明に基づいた実施の形態 4 について説明する。この実施の形態 3 は、位相シフトマスクの製造工程において、位相シフト膜の上に電子ビームまたはレーザ光による露光時の帯電防止のための金属膜を形成するようにしたものである。

【0096】

以下、図 11～図 15 を参照して、位相シフト膜製造工程について説明する。図 11～図 15 は、図 1 に示す位相シフトマスクの断面構造に対応する断面構造図である。

【0097】

まず、図 11 を参照して、透明基板 1 の上に、実施の形態 1 または実施の形態 2 と同様にモリブデンシリサイドの酸化窒化膜からなる位相シフト膜 4 を形成する。

【0098】

その後、この位相シフト膜 4 の上に、膜厚約 100～500 Å 程度の帯電防止

膜 6 を形成する。この帯電防止膜 6 の膜質としては、位相シフト膜の膜質が、M o 系であるのでモリブデン膜を形成する。これは、上述した方法によって形成される、モリブデンシリサイドの酸化窒化物からなる位相シフト膜 4 が導電性を有しないためである。その後、この帯電防止膜 6 の上に、電子線用レジスト膜 5 膜厚約 5000 Å 形成する。

【0099】

次に、図 12 を参照して、電子ビーム用レジスト膜 5 の所定の箇所に、電子ビームを露光して、現像することにより、所望のレジストパターンを有するレジスト膜 5 を形成する。

【0100】

次に、図 13 を参照して、帯電防止膜 6 が M o 系の場合は電子ビーム用レジスト膜 5 をマスクとして、帯電防止膜 6 および位相シフト膜 4 を C F 4 + O 2 ガスを用いて、ドライエッチングにより連続的にエッチングする。

【0101】

次に、図 14 を参照して、O 2 プラズマ等を用いて、レジスト膜 5 を除去する。その後、図 15 を参照して、エッチング液（硝酸第 2 セリウムアンモニウム／過塩素酸混合液）等を用いて、帯電防止膜 6 をエッチングし除去する。

【0102】

これにより、位相シフトマスクが完成する。

なお、上記位相シフトマスクのエッチングにおいて、位相シフトマスクが M o S i 系の場合は、モリブデン膜からなる帯電防止膜を形成しているが、これに限られることなく、位相シフトマスクが C r 系に対し、帯電防止膜として M o S i 膜を用いてもかまわないし、また、M o 系の位相シフト膜に対して、C r 系の帯電防止膜を用いるようにしても同様の作用効果を得ることができる。

【0103】

以上説明したように、位相シフトマスクの製造工程時に、モリブデン膜を設けることにより、電子線露光時の帯電防止を図ることが可能となり、また光学式位置検出器の光反射膜としての役目をも果たすことが可能となる。

【0104】

なお、本実施の形態においては、帯電防止膜としてモリブデン膜を用いたが、同様の効果が得られる金属膜、たとえばW、Ta、Ti、Si、Alなどやそれらの合金からなる膜でもかまわない。

【0105】

(実施の形態5)

上記実施の形態に用いられる位相シフトマスク用ブランクスの構造について、実施の形態5として、以下図を参照しながら説明する。

【0106】

上記実施の形態に用いられる位相シフトマスク用ブランクスの構造は、図16(a)および(b)に示す2種類の構造が挙げられる。(a)に示す構造は、透明基板1の上に位相シフト膜4が形成されたものであり、(b)に示す構造は、透明基板1の上に位相シフト膜4が形成され、さらに、この位相シフト膜4の上に、金属膜6が形成されているものである。

【0107】

これらの位相シフトマスク用ブランクスの用いて、位相シフトマスクを作成する場合、レジスト膜4を露光する描画装置によっては、その作成手順が異なる。たとえば、(1)電子ビームを使用してレジスト膜を露光する場合、(2)レーザーを使用してレジスト膜を露光する場合は、作成手順が異なる

(1) 電子ビームを使用してレジスト膜を露光する場合

まず、電子ビームを使用してレジスト膜を露光する場合について、図17(a)および(b)を参照して説明する。

【0108】

電子ビームを使用してレジスト膜を露光する場合、加速電圧が10keVと20keV以上の場合とでも、作成手順が異なる。

【0109】

① 10keVの場合

図17(a)に示すように、透明基板1の上に、位相シフト膜4が形成され、この位相シフト膜4の上にレジスト膜5が形成され、このレジスト膜5の上に導電性高分子からなる帯電防止膜6が形成される。



【0 1 1 0】

次に、電子ビームにより、レジスト膜 5 の露光が行なわれる。その後、水洗により、帯電防止膜 6 が除去される。

【0 1 1 1】

次に、レジスト膜 5 が現像される。その後、位相シフト膜のエッチングが行なわれる。その後、レジスト膜が除去される。

【0 1 1 2】

または、図 1 7 (b) に示すように、透明基板 1 の上に、位相シフト膜 4 が形成され、この位相シフト膜 4 の上に金属膜 6 b が形成され、この金属膜 6 b の上にレジスト膜 5 が形成され、このレジスト膜 5 の上に導電性高分子からなる帯電防止膜 6 a が形成される。

【0 1 1 3】

次に、電子ビームにより、レジスト膜 5 の露光が行なわれる。その後、水洗により、帯電防止膜 6 が除去される。

【0 1 1 4】

次に、レジスト膜 5 が現像される。その後、金属膜 6 b のエッチングが行なわれる。

【0 1 1 5】

次に、位相シフト膜のエッチングが行なわれる。その後、レジスト膜が除去される。その後、金属膜が除去される。

【0 1 1 6】

または、図 1 7 (b) に示す場合において、レジスト膜が除去された後に、発展的製造方法として、以下の製造方法を採用することもできる。

【0 1 1 7】

レジスト膜が除去された後に、レジスト膜を形成する。その後、このレジスト膜の上に、導電膜を形成する。

【0 1 1 8】

次に、電子ビームにより、レジスト膜を露光する（基板の露光時に、光を透過させたくない部分にレジストを残す）。

【0119】

次に、水洗で、帯電防止膜を除去する。その後、レジスト膜を現像する。その後、金属膜のエッチングを行なう。その後、レジスト膜の除去を行なう。

【0120】

②20keV以上の場合

図17(a)に示す位相シフトマスク用ブランクス構造の場合、上記10keVの場合同様の手順により、位相シフトマスクが形成される。

【0121】

また、図17(b)に示す位相シフトマスク用ブランクス構造の場合は、金属膜6bが帯電防止膜として機能するため、導電性高分子からなる帯電防止膜6aの形成が不要になる。ただし、上記発展的製造方法の場合は、導電性高分子からなる帯電防止膜6aは必要である。

【0122】

(2) レーザを使用してレジスト膜を露光する場合

図17(a)に示す位相シフトマスク用ブランクス構造の場合は、導電性高分子からなる帯電防止膜6の形成は不要である。

【0123】

図17(b)に示す位相シフトマスク用ブランクス構造の場合は、導電性高分子からなる帯電防止膜6bの形成は不要である。また、この場合には、上記発展的製造方法の場合においても、帯電防止膜6の形成は不要である。

【0124】

(実施の形態6)

次に、上記実施の形態1～実施の形態5における位相シフトマスクにおいて、図18に示すように、残り欠陥(黒欠陥)50やピンホール欠陥(白欠陥)51が生じた場合の欠陥検査方法および欠陥修正方法について説明する。

【0125】

まず、製作した位相シフトマスクについて、光透過型欠陥検査装置(KLA社製 239HR型)を用いて、チップ比較方式の欠陥検査を行なう。

【0126】

この欠陥検査装置は、水銀ランプを光源とする光で検査を行なう。

検査の結果、パターンがエッチングされるべきところに位相シフト膜が残る残り欠陥と、位相シフト膜が残るべきところがピンホールや欠けの形状でなくなってしまうピンホール欠陥を検出する。

【0 1 2 7】

次に、これらの欠陥を修正する。残り欠陥については、従来のフォトリソで用いられている、YAGレーザによるレーザブロー修正装置を用いて行なう。

【0 1 2 8】

また、他の方法として、FIBによるスパッタエッチのガス導入によるアシストエッチによっても除去することができる。

【0 1 2 9】

また、上記における欠陥検査装置は、水銀ランプを光源とする光で検査を行なっているが、レーザを光源とする光で検査を行なう場合でも同様の方法により残り欠陥の修正を行なうことができる。

【0 1 3 0】

次に、ピンホール欠陥については、従来のフォトリソに用いられている、FIBアシストデポジション方法によるカーボン系膜52のデポジションにより、ピンホール欠陥部分を埋め込む修正を行なう。

【0 1 3 1】

このようにして、修正された位相シフトマスクを洗浄した場合においても、カーボン系膜52が剥がれることなく、良好な位相シフトマスクを得ることができる。

【0 1 3 2】

次に、上述した位相シフトマスクを用いた露光方法について説明する。

この位相シフトマスクを用いた場合、位相シフト膜の膜厚は、表6～表8の膜厚寸法(d s)に示されるように、約680 Å～2600 Å程度の膜厚で形成されている。このため、従来の位相シフト膜の膜厚よりも約半分程度で形成されているために、図19に示すように、露光光に含まれる斜め成分の露光光に対して、180°の位相差を与えることが可能となる。

## 【0133】

その結果、図20に示すように、たとえば $0.25\mu\text{m}$ のコンタクトホールを開口しようとした場合、 $1.2\mu\text{m}$ の焦点ずれを許容することが可能となる。また、従来用いられているフォトマスクの場合、図21に示すように、同じ $0.25\mu\text{m}$ のコンタクトホールを開口する場合は、 $0.6\mu\text{m}$ の焦点ずれしか許容することはできなかった。

## 【0134】

さらに、コーヒーレンシが $0.3\sim 0.7$ 、好ましくは $0.6\sim 0.7$ の露光装置においては、図22に示すように、焦点深度を従来のフォトマスクに比べて大きく向上させることが可能となる。

## 【0135】

なお、図20～図22は、 $5:1$ の縮小投影露光装置を用いた場合についての結果を示しているが、縮小倍率が $4:1$ 、 $2.5:1$ の縮小投影露光装置や $1:1$ の投影露光装置を用いても同様の作用効果を得ることができる。また、投影露光装置に限らず、密着露光、プロキシミティ露光を用いても同様の効果を得ることができる。さらに上記露光方法は、 $g$ 線、 $i$ 線、 $KrF$ レーザ等のいずれを用いても同様の作用効果を得ることができる。

## 【0136】

以上、この実施の形態における位相シフトマスクを用いた露光方法によれば、露光不良の発生を防止することが可能となるために、半導体装置の製造工程における歩留りの向上を図ることが可能となる。この露光方法は、 $64\text{M}$ 、 $128\text{M}$ 、 $256\text{M}$ 、 $1\text{G}$ のDRAM、SRAM、フラッシュメモリ、ASIC、マイコン、GaAsなどの半導体装置の製造工程において有効に用いることができ、さらには単体の半導体デバイスや、液晶ディスプレイの製造工程においても十分用いることが可能となる。

## 【0137】

以上、今回開示した実施の形態はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の技術的範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって画定され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内での

すべての変更が含まれることが意図される。

【0138】

【発明の効果】

この発明に基づいた、位相シフトマスクおよびその製造方法等によれば、ArFレーザ露光波長（193nm）や、KrFレーザ露光波長（248nm）において高い透過率が得られる。また、低欠陥のハーフトーン位相シフトマスクが得られる。これは、LTS方式を採用した低圧スパッタ成膜であるため、活性ガスや反応ガスの密度が低くなるため、スパッタターゲットからスパッタされるモリブデンシリサイドの粒子が、直進性良く基板に到達し、密度の高い膜すなわち屈折率の高い膜が得られる。

【0139】

また、L/S距離が十分大きいと、反応性ガスがスパッタターゲットに到達する効果が小さくなりターゲットの酸化が少なくなり、マスクのパーティクル、ピンホールなどの欠陥発生の要因の一つを回避することができる。

【0140】

また、反応性ガスを多く供給しても、スパッタターゲットに余り到達しないので、基板において十分酸化が行なわれ、高い透過率の膜を得ることが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 LTS法が採用されたスパッタリング装置の構成を示す模式図である。

【図2】 ArFレーザにおける各サンプルの位相シフト膜を、その光学特性に基づき、プロットした図である。

【図3】 KrFレーザにおける各サンプルの位相シフト膜を、その光学特性に基づき、プロットした図である。

【図4】 この発明に基づいた実施の形態2における位相シフトマスクの断面構造図である。

【図5】 この発明に基づいた位相シフトマスクを用いた場合のマスク上の電場およびウェハ上の電場を示す模式図である。

【図 6】 この発明に基づいた実施の形態 2 における位相シフトマスクの製造方法の第 1 製造工程を示す断面図である。

【図 7】 この発明に基づいた実施の形態 2 および 3 における位相シフトマスクの製造方法の第 2 製造工程を示す断面図である。

【図 8】 この発明に基づいた実施の形態 2 および 3 における位相シフトマスクの製造方法の第 3 製造工程を示す断面図である。

【図 9】 この発明に基づいた実施の形態 2 および 3 における位相シフトマスクの製造方法の第 4 製造工程を示す断面図である。

【図 1 0】 この発明に基づいた実施の形態 3 における位相シフトマスクの製造方法の第 1 製造工程を示す断面図である。

【図 1 1】 この発明に基づいた実施の形態 4 における位相シフトマスクの製造方法の第 1 製造工程を示す断面図である。

【図 1 2】 この発明に基づいた実施の形態 4 における位相シフトマスクの製造方法の第 2 製造工程を示す断面図である。

【図 1 3】 この発明に基づいた実施の形態 4 における位相シフトマスクの製造方法の第 3 製造工程を示す断面図である。

【図 1 4】 この発明に基づいた実施の形態 4 における位相シフトマスクの製造方法の第 4 製造工程を示す断面図である。

【図 1 5】 この発明に基づいた実施の形態 4 における位相シフトマスクの製造方法の第 5 製造工程を示す断面図である。

【図 1 6】 (a) および (b) は、この発明に基づいた実施の形態 5 における位相シフトマスク用ブランクスの断面図である。

【図 1 7】 (a) および (b) は、この発明に基づいた実施の形態 5 における位相シフトマスク用ブランクスの製造方法を示す断面図である。

【図 1 8】 この発明に基づいた位相シフトマスクの欠陥修正方法を示す断面図である。

【図 1 9】 この発明に基づいた位相シフトマスクを用いた露光方法の状態を示す模式図である。

【図 2 0】 この発明に基づいた位相シフトマスクを用いた露光方法におけ

る焦点ずれとコンタクトホールサイズとの関係を示す図である。

【図 21】 従来技術におけるフォトマスクを用いた露光方法における焦点ずれとコンタクトホールサイズとの関係を示す図である。

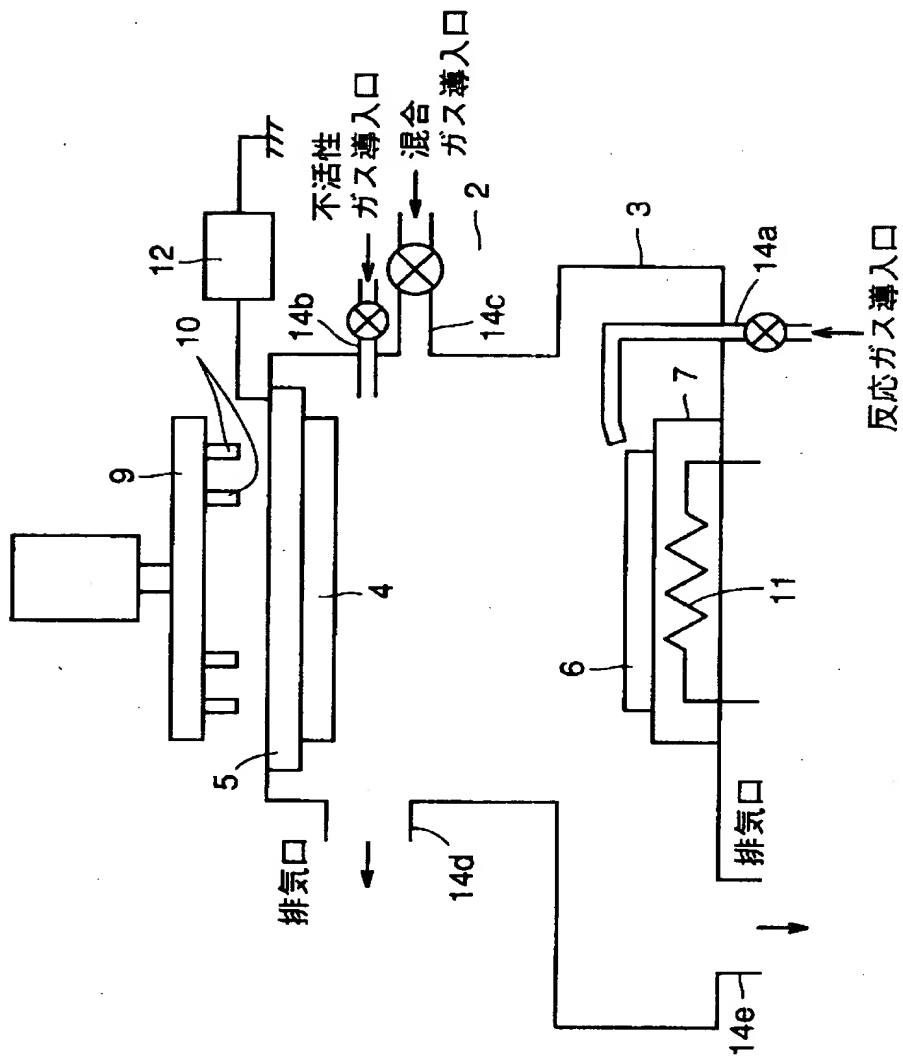
【図 22】 この発明に基づいた位相シフトマスクを用いた露光方法と従来技術における位相シフトマスクを用いた露光方法とのコーヒーレンシと焦点深度との関係を比較する図である。

【符号の説明】

1 透明基板、4 第2光透過部、10 第1光透過部、30 位相シフトパターン、200 位相シフトマスク。

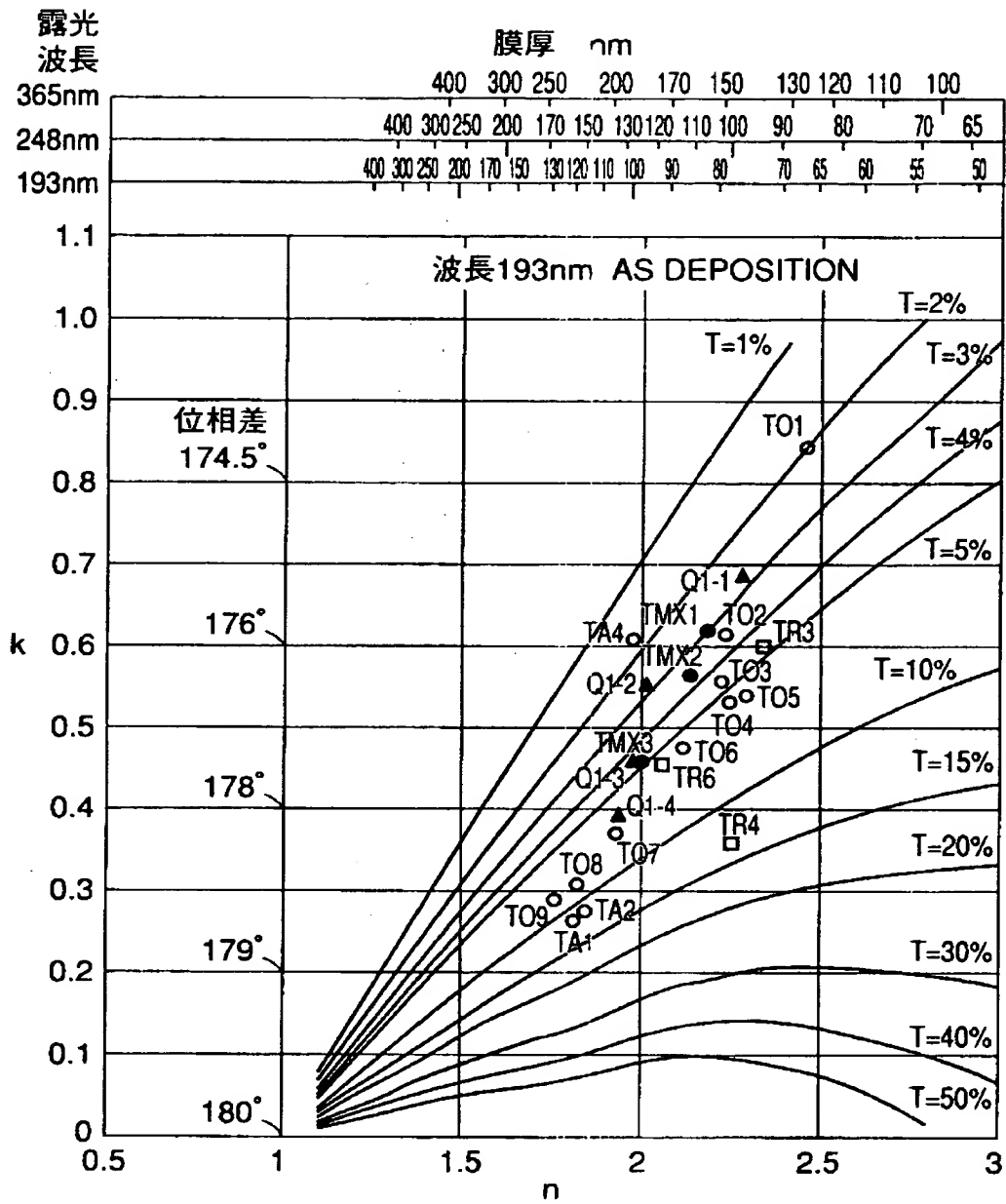
【書類名】 図面

【図 1】



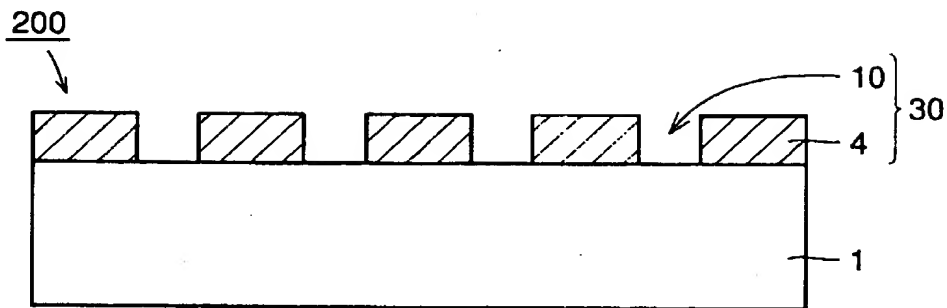


【図 2】



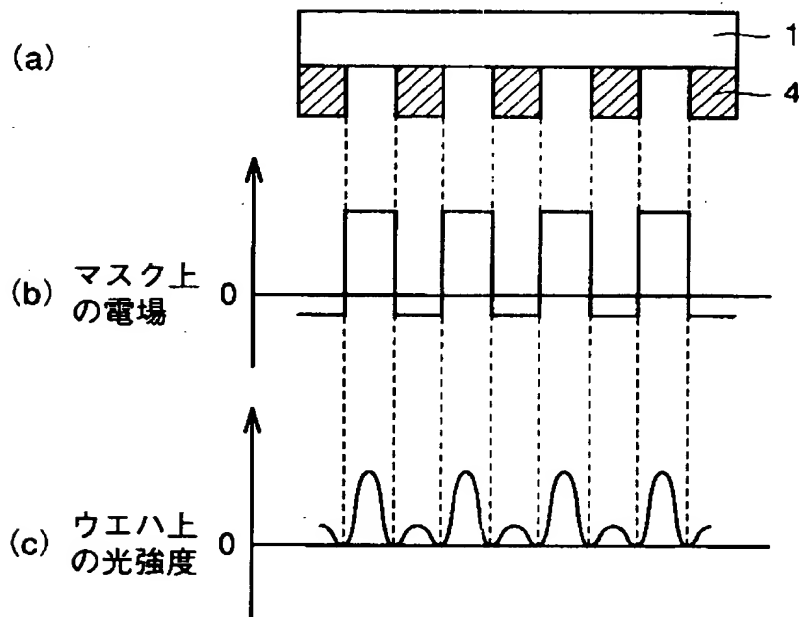


【図 4】

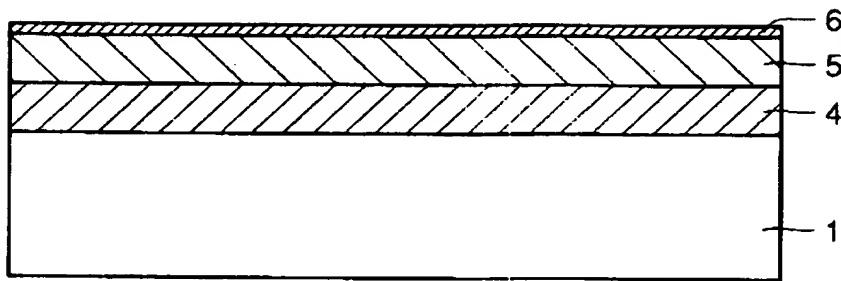


- 1: 石英基板  
 10: 第 1 光透過部  
 200: 位相シフトマスク  
 4: 第 2 光透過部  
 30: 位相シフトパターン

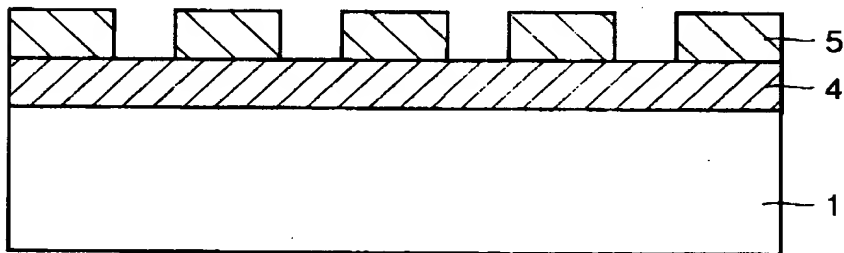
【図 5】



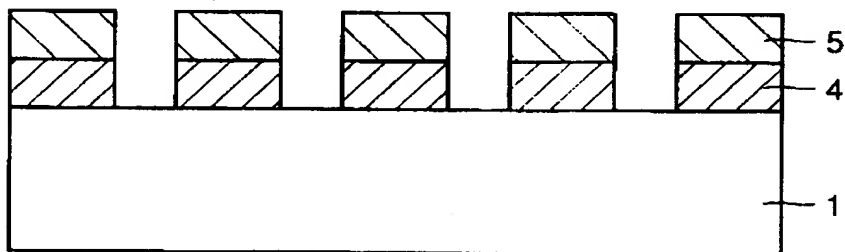
【図 6】



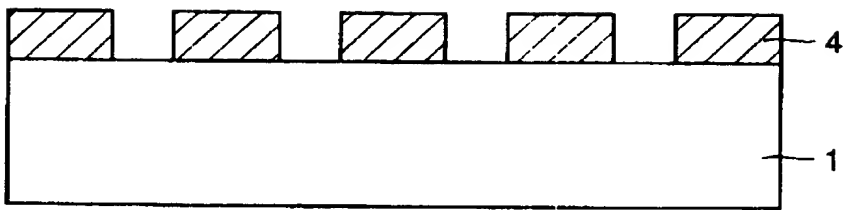
【図 7】



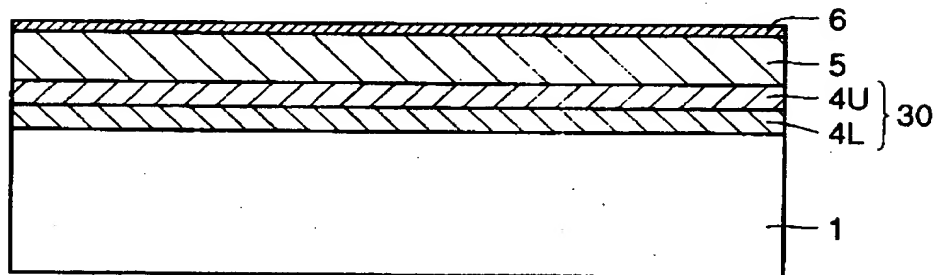
【図 8】



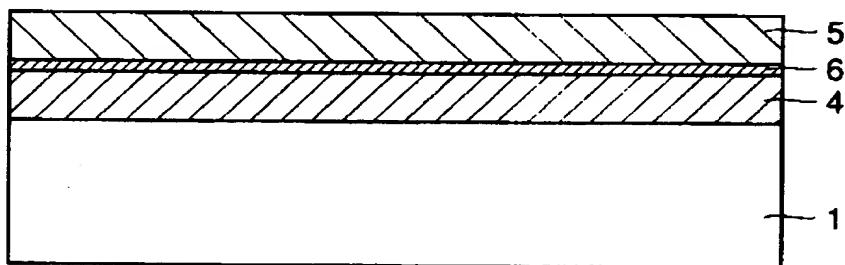
【図 9】



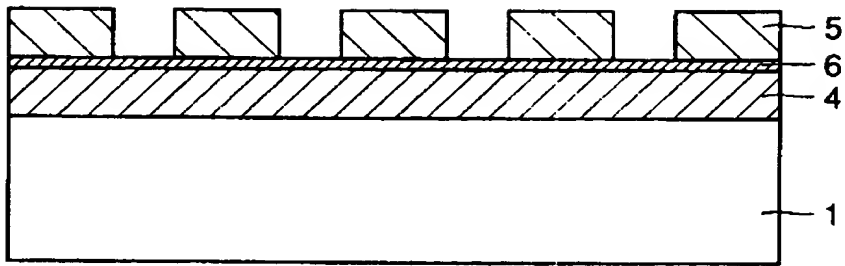
【図 10】



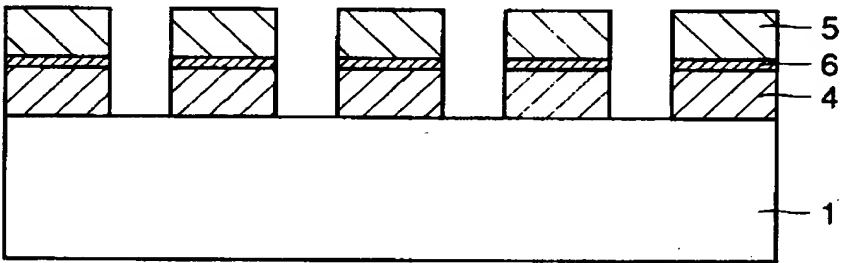
【図 11】



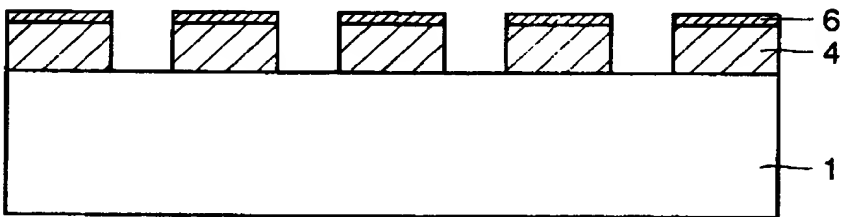
【図 1 2】



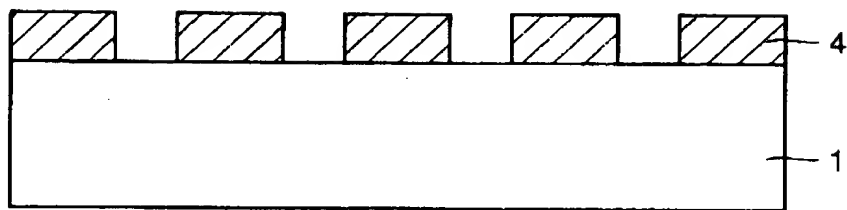
【図 1 3】



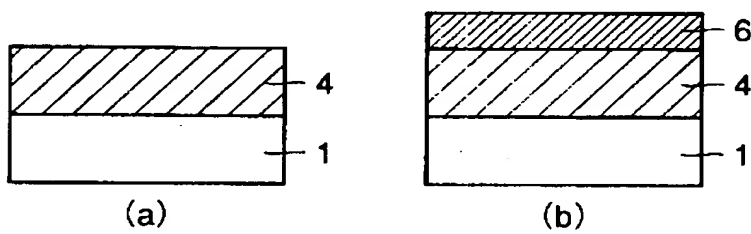
【図 1 4】



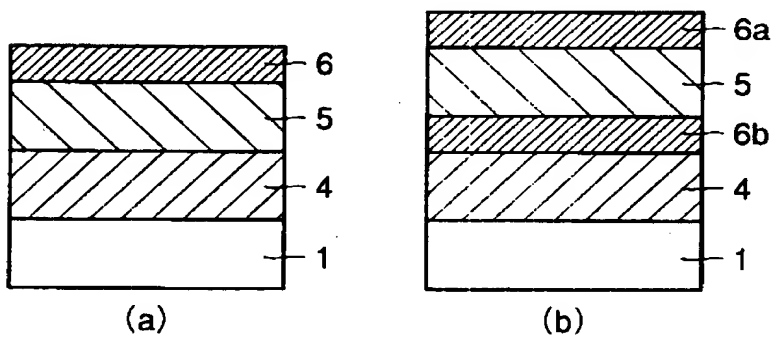
【図 15】



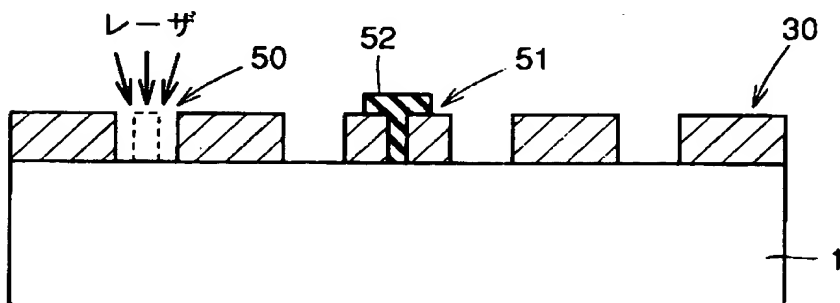
【図 16】



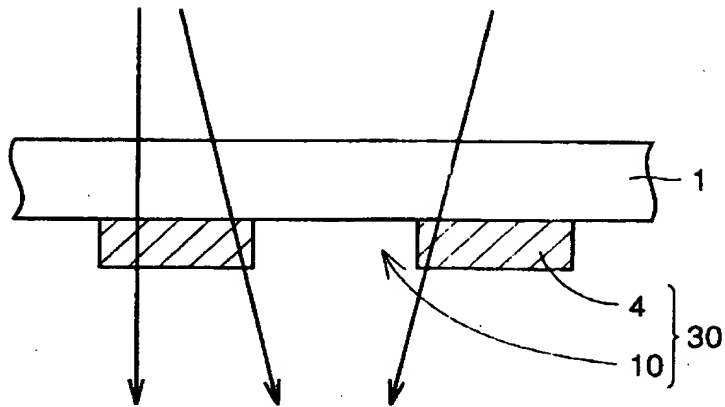
【図 17】



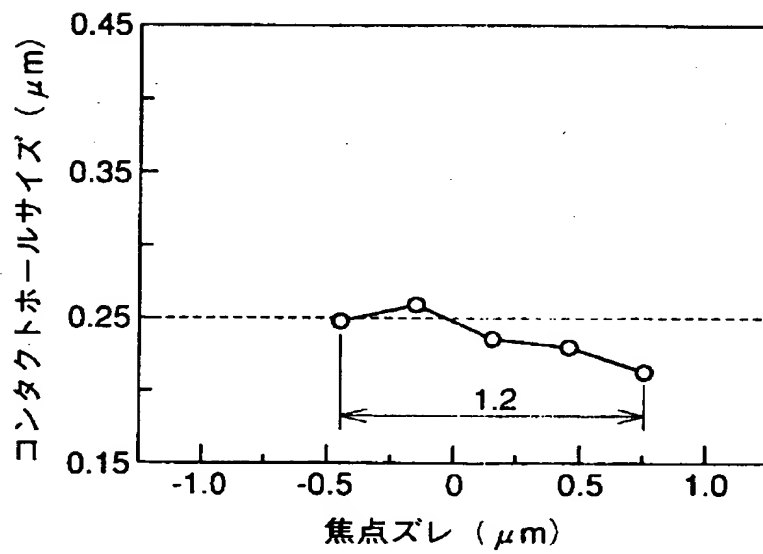
【図 18】



【図 19】

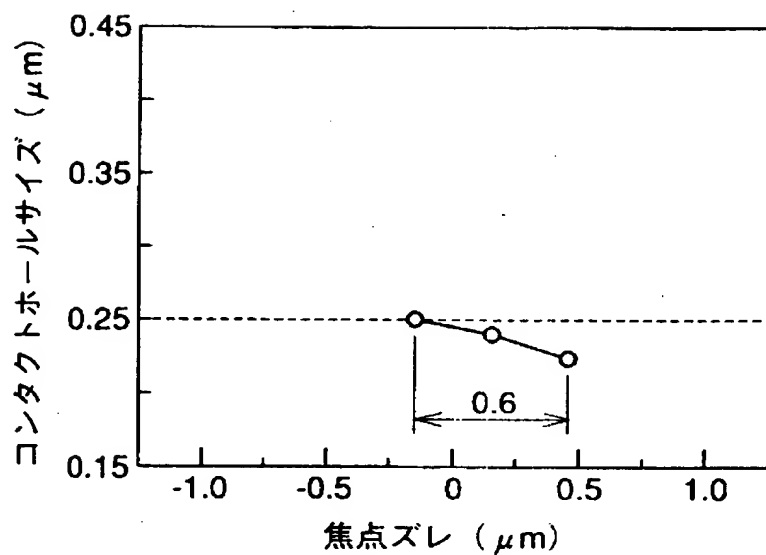


【図 20】

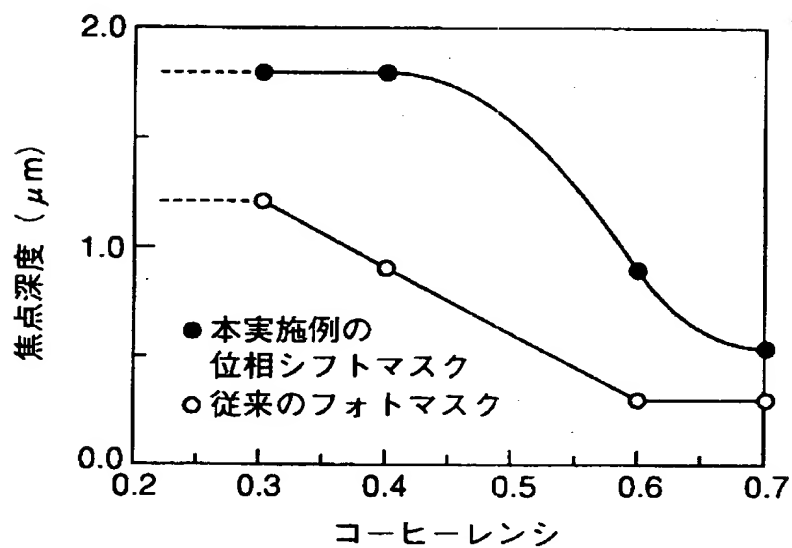




【図 2 1】



【図 2 2】



【書類名】            要約書

【要約】

【課題】    A r F レーザまたは K r F レーザに適用可能なハーフトーン型の位相シフトマスクをモリブデンシリサイド系の材料を用いて提供する。

【解決手段】    反応ガス導入口 1 4 a と不活性ガス導入口 1 4 b とを備え、それぞれのガスを分離して導入し、反応性ロングスロースパッタリング法を用いて、モリブデンシリサイド系の位相シフト膜を形成する。

【選択図】            図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000101710]

1. 変更年月日	1990年 9月10日
[変更理由]	新規登録
住 所	埼玉県秩父市大字寺尾2804番地
氏 名	アルバック成膜株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006013]

1. 変更年月日	1990年 8月24日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区丸の内2丁目2番3号
氏 名	三菱電機株式会社